

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335314

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl.

C07C 43/196
B01J 23/46
C07C 41/20
// C07B 61/00

(21)Application number : 11-072988

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 18.03.1999

(72)Inventor : INOUE YOSHIHISA
ONO KYOKO
WATABE YASUYOSHI

(30)Priority

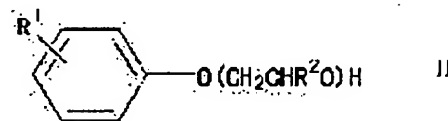
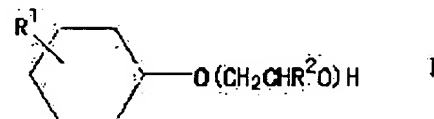
Priority number : 10 73940 Priority date : 23.03.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF ALKYL CYCLOHEXANOL ALKYLENE OXIDE ADDUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain the subject adduct useful as a surfactant, etc., in a high selectivity in a state inhibiting side reactions such as a hydrogenolysis reaction by reacting an alkylphenol alkylene oxide adduct with hydrogen under specific conditions.

SOLUTION: This alkylcyclohexanol alkylene oxide adduct of formula I [R¹ is a 6-20C alkyl; R² is H, methyl or ethyl; (n) is ≥1] has an alkylphenol alkylene oxide adduct content of ≤200 ppm. The adduct is obtained by reacting the alkylphenol alkylene oxide adduct of formula II with hydrogen in the presence of ruthenium or rhodium-carrying catalyst as a hydrogenation catalyst in the absence of a solvent at a hydrogen pressure exceeding 2.0 MPa gauge at a reaction temperature of 80-150° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335314

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	F I
C 0 7 C 43/196		C 0 7 C 43/196
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46 3 0 1 X
C 0 7 C 41/20		C 0 7 C 41/20
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-72988	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年(1999)3月18日	(72) 発明者	井上 佳尚 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-73940	(72) 発明者	小野 恭子 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内
(32) 優先日	平10(1998)3月23日	(72) 発明者	渡部 恭吉 大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 最上 正太郎

(54) 【発明の名称】 アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物の製造方法

(57) 【要約】

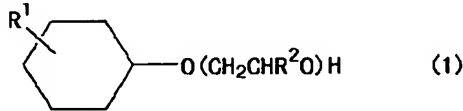
【解決手段】 アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物と水素とを、触媒としてルテニウムまたはロジウムの担持型触媒の存在下、溶媒の非存在下にゲージ圧力2.0 MPaを越える水素圧力と、80～150℃の反応温度で反応させることを特徴とするアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【効果】 本発明によれば、界面活性剤およびその原料として有用な、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物含有量の低いアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物を、高い選択率で簡便にしかも効率よく製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の含有量が 200 ppm 以下である、式 (1) (化 1) で表されるアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物。

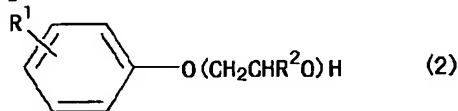
【化 1】



(式中、R¹ は炭素数 6～20 のアルキル基を表し、R² は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、n は 1 以上の整数を表す)

【請求項 2】 式 (2) (化 2)

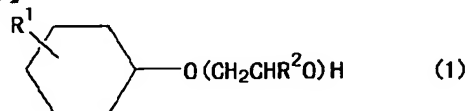
【化 2】



(式中、R¹ は炭素数 6～20 のアルキル基を表し、R² は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、n は 1 以上の整数を表す) で表されるアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物と水素とを、触媒としてルテニウム又はロジウムの担持型触媒の存在下、溶媒の非存在下にゲージ圧力 2.0 MPa を越える水素圧力と 80～150℃ の反応温度で反応させることを特徴とする式

(1) (化 3)

【化 3】



(式中、R¹、R² 及び n は前記の意味を表す) で表されるアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物およびその製造方法に関する。更に詳しくは、不純物として、アルキルフェノールやアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物を殆ど含まないアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物、およびアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物と水素とを、特定の触媒の存在下、特定の反応条件下に反応させることによりアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物を得る方法に関するものである。アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物は界面活性剤およびその原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】非イオン系界面活性剤として、高級 1 級アルコールエチレンオキサイド付加物やノニルフェノールアルキレンオキサイド付加物が知られている。しかしながら、高級 1 級アルコールエチレンオキサイド付加物は、流動点が高く、エチレンオキサイド付加モル数が高くなると固体になり、取扱いが容易でなくなる。アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物もまた、非イオン系界面活性剤として優れた特性を有している。中でもエチレンオキサイド付加物は、流動点が低く、エチレンオキサイド付加モル数が比較的高くても液状を保ち、取り扱いが容易であり、優れた界面活性剤として注目を浴びている。

【0003】さらに、これらアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物は、生化学分野で細胞膜中の蛋白質の抽出等に特に有用に用いられる。抽出した蛋白質を紫外吸収スペクトルや蛍光スペクトルによる解析を行う場合、従来のアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物では、アルキルフェノール及びアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の残存量が多いため、これらの化合物の紫外線吸収スペクトルや蛍光スペクトルと抽出した蛋白質のスペクトルが重なり、解析精度を落としてしまうという問題があり、よりアルキルフェノール及びアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の残存量の少ないアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物が望まれていた。

【0004】ところで、アルキルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物のようなシクロヘキサン環の側鎖に高級アルキル基を有するアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物の製造方法に関しては、以下に示すいくつかの方法が知られている。

【0005】例えば、ドイツ公開特許公報第 4417947 号によれば、アルキルフェノールを核水素化しアルキルシクロヘキサノールを得た後、塩基触媒存在下にエチレンオキサイドを反応させて、アルキルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物を得る方法を開示している。しかしながら、この方法によれば、エチレンオキサイド付加モル分布がかなりブロードとなり、高モル付加物が多くなるため、反応生成物が固形物となり、界面活性剤として使用する場合取り扱いにくく、好ましくない。さらに、一般にアルキルシクロヘキサノールのような 2 級アルコールを塩基触媒によりエチレンオキサイドと反応させた場合、反応が非常に遅いことが知られている。例えば、「新界面活性剤」(堀口博著、三共出版社、1975 年) 626 頁には塩基触媒によるアルコールとエチレンオキサイドとの反応について、「一般的にはエチレン・オキサイドは第 1 級アルコールには迅速に反応するが第 2 級アルコールでは遅く、(後略)」との記載がある。したがって、塩基触媒によりアルキルシクロヘキサノールとエチレンオキサイドとを反応させアルキルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物を得

ようすると、反応初期に生成した少量のアルキルシクロヘキサノールエチレンオキシド付加物（1級アルコール）とエチレンオキシドとが優先的に反応してしまい、結果として未反応のアルキルシクロヘキサノールが非常に多く残存する。

【0006】H. Stacheら（Tr. -Mezhduunar. Kongr. Poverkhn. -Akt Veshchestvam 7th (1977) Vol. 1, 1378-391）は、イソオクチルフェノールエチレンオキシド1モル付加物を水添しイソオクチルシクロヘキサノールエチレンオキシド1モル付加物を得た後、エチレンオキシドと反応させイソオクチルシクロヘキサノールエチレンオキシド付加物を得ている。しかしながら、イソオクチルフェノールエチレンオキシド1モル付加物の水添反応に関しては、どのような触媒を用い、どのような条件下で反応を行ったのか全く記載がない。さらには水添反応後特に精製も行っておらず、得られたイソオクチルシクロヘキサノールエチレンオキシド付加物中に残存するイソオクチルフェノールエチレンオキシド付加物の量に関しては全く記述がない。

【0007】また、ドイツ特許公報題626965号においても、H. Stacheらの方法と同様の方法によって、アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物得ているが、この方法においても、水添反応後、特に精製を行っておらず、得られたアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物中に残存するアルキルフェノールアルキレンオキシド付加物の量に関しては全く記載がない。

【0008】さらには、George. E. Tillerら（ANALYTICAL BIOCHEMISTRY 141, 262-266 (1984)）は、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物の一種であるオクチルフェノールエチレンオキシド付加物（商品名：Triton X-100）をロジウムカーボン触媒存在下、エタノール溶媒中で核水素化しオクチルシクロヘキサノールエチレンオキシド付加物を得ている。しかもこの引例には、この方法では水添反応の時間を延ばしても600ppmのオクチルフェノールエチレンオキシド付加物が残存することが示唆されている。

【0009】以上述べたように、アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物の製造方法に関してはいくつかの示唆があるものの、アルキルフェノールやアルキルフェノールアルキレンオキシド付加物の残存量を減らし、より高純度で、アルキレンオキシド付加分布の狭いアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物を得る方法に関して、殆ど知られていないのが現状である。従って、本発明は、アルキレンオキシド付加分布の狭く、アルキルフェノールとアルキルフェノールアルキレンオキシド付加物を殆ど含まない高

純度アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物、その簡便でしかも効率のよい製造方法及びその用途を提供することを目的とする。

【0010】

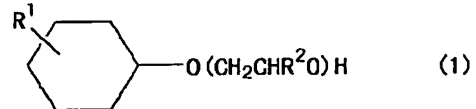
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、界面活性剤として有用な、不純物の少ないアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物およびその簡便でしかも効率のよい製造方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を達成するために鋭意検討を行った結果、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物と水素とを特定の条件下に反応させることにより、水素化分解などの副反応を抑え、高い選択率で、しかも効率よくアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物を製造できることを見だし本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち本発明の一つは、アルキルフェノール及びアルキルフェノールアルキレンオキシド付加物の含有量が200ppm以下である、式（1）（化4）で表されるアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物である。

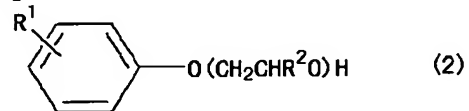
【化4】



（式中、R¹ は炭素数6～20のアルキル基を表し、R² は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、nは1以上の整数を表す）

【0013】また本発明の一つは、式（2）（化5）

【化5】



（式中、R¹ は炭素数6～20のアルキル基を表し、R² は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、nは1以上の整数を表す）で表されるアルキルフェノールアルキレンオキシド付加物と水素とを、触媒としてルテニウム又はロジウムの担持型触媒の存在下、溶媒の非存在下にゲージ圧力2.0MPaを越える水素圧力と80～150℃の反応温度で反応させることを特徴とする式

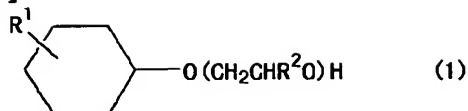
（1）で表されるアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物の製造方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明において、アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキシド付加物は下記の式（1）（化6）で表され、下記式（2）（化7）で表されるアルキルフェノールアルキレンオキシド付加物の核水素化物に対応する。

【0015】

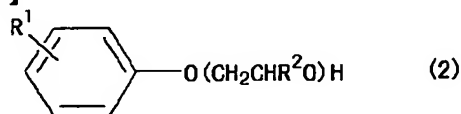
【化6】



(式中、 R^1 は炭素数6～20のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 n は1以上の整数を表す)

【0016】

【化7】



(式中、 R^1 は炭素数6～20のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 n は1以上の整数を表す)

【0017】本発明における式(2)で表されるアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物において、 R^1 は炭素数6～20のアルキル基を表す。 R^1 の構造には特に限定はなく、直鎖構造であってもまた分岐構造であってもよく、アルキル基のとり得る構造異性体のどのような構造をとっていてもよい。また R^1 の結合位置は、アルコキシレート基(— $\text{O}(\text{CH}_2\text{CHR}^2\text{O})\text{H}$ 基)に対しベンゼン環の2、3、4位の何れの位置であってもよい。更にオキシアルキレン単位(— $\text{CH}_2\text{CHR}^2\text{O}$ —単位)中の R^2 は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、具体的には、オキシアルキレン単位はオキシエチレン単位(— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —単位)、オキシプロピレン単位(— $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ —単位)またはオキシブチレン単位(— $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}$ —単位)である。 n は1以上の整数であるが、 n が2以上の場合繰り返し単位中にはオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位またはオキシブチレン単位のどれか1つのみを有していてもよいし2種類以上のオキシアルキレン単位を有していてもよい。2種類以上のオキシアルキレン単位を有する場合はランダム状に付加していてもブロック状に付加していてもよい。

【0018】 n の範囲に制限はないが通常は1～50の範囲である。 n が1である場合、特にアルキレンオキサイド1モル付加物という場合がある。式(2)で表されるアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物には R^1 の構造異性体、 R^1 とアルコキシレート基の位置異性体、およびオキシアルキレン単位の種類および数の異なる化合物があり、これらは単独で用いることもできるが、通常は2種類以上の混合物である。更にはアルキル基 R^1 の炭素数の異なる2種類以上の式(2)で表されるアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の混合物であってもよい。

【0019】式(2)で表されるアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、ヘキシルフェノールエトキシレート、ヘプチルフェノールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、デシルフェノールエトキシレート、ウンデシルフェノールエトキシレート、トリデシルフェノールエトキシレート、テトラデシルフェノールエトキシレート、ペンタデシルフェノールエトキシレート、ヘキサデシルフェノールエトキシレート、ヘプタデシルフェノールエトキシレート、オクタデシルフェノールエトキシレート、ノナデシルフェノールエトキシレート、エイコシルフェノールエトキシレート等のアルキルフェノールエトキシレート、例えばヘキシルフェノールプロポキシレート、ヘプチルフェノールプロポキシレート、オクチルフェノールプロポキシレート、ノニルフェノールプロポキシレート、デシルフェノールプロポキシレート、ウンデシルフェノールプロポキシレート、トリデシルフェノールプロポキシレート、テトラデシルフェノールプロポキシレート、ペンタデシルフェノールプロポキシレート、ヘキサデシルフェノールプロポキシレート、ヘプタデシルフェノールプロポキシレート、オクタデシルフェノールプロポキシレート、ノナデシルフェノールプロポキシレート、エイコシルフェノールプロポキシレート等のアルキルフェノールプロポキシレート、例えばヘキシルフェノールブトキシレート、ヘプチルフェノールブトキシレート、オクチルフェノールブトキシレート、ノニルフェノールブトキシレート、デシルフェノールブトキシレート、ウンデシルフェノールブトキシレート、トリデシルフェノールブトキシレート、テトラデシルフェノールブトキシレート、ペンタデシルフェノールブトキシレート、ヘキサデシルフェノールブトキシレート、ヘプタデシルフェノールブトキシレート、オクタデシルフェノールブトキシレート、ノナデシルフェノールブトキシレート、エイコシルフェノールブトキシレート等のアルキルフェノールブトキシレート、

【0020】例えばオクチルフェノール(エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド)ランダム共重合体、オクチルフェノール(エチレンオキサイド/ブチレンオキサイド)ランダム共重合体、オクチルフェノール(プロピレンオキサイド/ブチレンオキサイド)ランダム共重合体、ノニルフェノール(エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド)ランダム共重合体、ノニルフェノール(エチレンオキサイド/ブチレンオキサイド)ランダム共重合体、ノニルフェノール(プロピレンオキサイド/ブチレンオキサイド)ランダム共重合体等のアルキルフェノールアルキレンオキサイドランダム共重合体、例えばオクチルフェノール(エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド)ブロック共重合体、オクチルフェノール(エチレンオキサイド/ブチレンオキサイド)ブロック共重合体、オクチルフェノール(プロピレンオキサイド

／ブチレンオキサイド) ブロック共重合体、ノニルフェノール (エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド) ブロック共重合体、ノニルフェノール (エチレンオキサイド／ブチレンオキサイド) ブロック共重合体、ノニルフェノール (プロピレンオキサイド／ブチレンオキサイド) ブロック共重合体等のアルキルフェノールアルキレンオキサイドブロック共重合体が挙げられる。

【0021】本発明に係わる製造方法においては、溶媒の非存在下にアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物と水素とを反応させることを特徴とする。溶媒の非存在下に反応させることにより、高反応率で、しかも溶媒回収の操作を行うことなく触媒を除去するだけで目的とする、アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物を得ることができる。

【0022】本製造方法においては、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物と水素とを、触媒としてルテニウム又はロジウムの担持型触媒の存在下に反応させる。ルテニウム又はロジウムの担持型触媒とは、具体的には、例えばルテニウムカーボン、ロジウムカーボン等のこれらの金属のカーボン担持触媒、例えばルテニウムアルミナ、ロジウムアルミナ等のこれらの金属のアルミナ担持触媒、例えばルテニウムチタニア等のこれらの金属のチタニア担持触媒が挙げられる。金属の担持量は特に制限はないが、通常は0.01～20重量%の範囲である。これらの触媒は粉末状であっても破砕状であってもよいし、またペレット状や球状に成形されていてもよい。

【0023】また本方法においては、アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物を効率よくしかも高選択的に製造するために、ゲージ圧力2.0MPaを越える水素圧力と80～150℃の反応温度で反応させる。水素圧力がゲージ圧力2.0MPa以下であると核水素化反応が非常に遅い。またゲージ圧力15MPaを超えると反応器の耐圧が非常に高いものが要求されるので、水素圧力の上限はゲージ圧力15MPaが好ましい。また反応温度が80℃未満であると核水素化反応が非常に遅く、また150℃を超えると水素化分解反応によるエーテル結合の切断等の副反応が起こりやすくなり、アルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物の選択率が低くなり好ましくない。より好ましい水素圧力および反応温度は、用いる触媒の種類や量及びアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物中のオキシアルキレン単位の数により異なり様ではないが、規定した水素圧力および反応温度の範囲の中で適宜選ばれる。

【0024】本反応の実施方式は特に限定されるものではなく、回分式、半回分式および連続流通式のいずれの方式でも実施できる。回分式、半回分式により反応を行う場合、触媒の使用量は特に限定はないが通常原料として用いるアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加

物に対して0.5～50重量%の範囲であり、また反応時間は通常0.5～50時間の範囲である。連続流通式で反応を行う場合は、反応条件は用いる触媒の種類などにより異なるが通常液時空間速度(LHSV)が0.01～50hr⁻¹の範囲である。

【0025】本発明の製造方法によれば、触媒を通常の固液分離の方法により分離することにより、原料として用いたアルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の含有量が200ppm以下の、対応するアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物を得ることができる。勿論、場合によっては蒸留などの操作により、副生成物を除去する等の精製操作を行ってもよい。本発明のアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物は、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の含有量の少ないので、界面活性剤として、また生化学分野における細胞膜中の蛋白質の抽出等に好適に用いられる。

【0026】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

参考例1

(ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物の合成)
エチレンオキサイド導入管を備えた1000mlオートクレーブに、ノニルフェノール(ノニル基は分岐構造の混合物で、オルト／パラ比は1／9)220g(0.998mol)および40%水酸化ナトリウム水溶液0.55g(水酸化ナトリウム5.5mmol)を仕込んだ。系内を窒素置換した後120℃に昇温し、次いで系内を50mmHgの減圧にし1時間減圧脱水した。減圧脱水終了後、系内を窒素により常圧に戻し、150℃に昇温した後、この温度を保ちながらエチレンオキサイド220g(4.99mol)をゲージ圧力0.2～0.4MPaの加圧下で5時間かけて反応系内に送入しノニルフェノールのエトキシ化反応を行った。エチレンオキサイド送入終了後、さらに同温度で1時間熟成を行い、冷却後酢酸0.35g(5.8mmol)で中和してノニルフェノールエチレンオキサイド付加物440gを得た。得られたノニルフェノールエチレンオキサイド付加物の、ノニルフェノールに対するエチレンオキサイドの平均の付加モル数(以下、単にエチレンオキサイド付加モル数と略称する)は5.0である。本参考例と同様にして、反応させるノニルフェノールとエチレンオキサイドとの比を変えることにより任意のエチレンオキサイド付加モル数のノニルフェノールエチレンオキサイド付加物を合成した。

【0027】実施例1

70mlオートクレーブにエチレンオキサイド付加モル数5.0のノニルフェノールエチレンオキサイド付加物20g(45.4mmol(ノニルフェノキシ骨格のモル数、以下同様))、粉末状の5重量%ルテニウムカー

ボン 2. 0 g を仕込んだ。系内を窒素置換、次いで水素置換した後 1 2 0 °C に昇温した。水素圧力をゲージ圧力 5. 0 M P a に調整し、同圧力を保つよう水素を連続的に供給しながら 6 時間同温度で核水添反応を行った。反応終了後、触媒を 7 0 °C で熱時加圧濾過し無色液体を得た。¹ H および ¹³ C - N M R、元素分析、質量分析ならびに赤外スペクトルを測定したところ、この液体はノニルシクロヘキサノールに対するエチレンオキサイド付加モル数が 5. 0 のノニルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物と同定された。反応中に消費された水素の量は 1 3 6. 6 m m o l であり仕込んだノニルフェノールエチレンオキサイド付加物に対し 3. 0 1 モル倍であった。また液体クロマトグラフィーによりノニルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物中に残存するノニルフェノールエチレンオキサイド付加物を定量したところ、その量は 1 2 0 重量 p p m であった。さらに水*

* 素化分解反応により生成するノニルシクロヘキサンをガスクロマトグラフィーにより定量したところその量は 1 5 0 重量 p p m であった。

【0 0 2 8】実施例 2 および 3

エチレンオキサイド付加モル数が表 1 (表 1) に示した数であるノニルフェノールエチレンオキサイド付加物を用い、反応時間を表 1 (表 1) に示した時間に変えた以外はすべて実施例 1 と同様に反応および濾過を行い、エチレンオキサイド付加モル数の異なるノニルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物を得た。消費水素量、残存ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物量およびノニルシクロヘキサノール量を実施例 1 の結果と合わせて表 1 (表 1) に示した。

【0 0 2 9】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
エチレンオキサイド付加モル数	5.0	10.0	15.0
反応時間 (hr)	6	6	5
消費水素量 (mmol)	136.6	90.8	68.2
(対ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物)	(3.01モル倍)	(3.00モル倍)	(3.00モル倍)
残存ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物 (重量ppm)	120	130	120
ノニルシクロヘキサン (重量ppm)	150	120	100

【0 0 3 0】実施例 4

エチレンオキサイド付加モル数 5. 0 のノニルフェノールエチレンオキサイド付加物の代わりにモノエチレングリコールモノノニルフェニルエーテルを用い、触媒量を 4. 0 g に変えた以外はすべて実施例 1 と同様に反応および濾過を行い、モノエチレングリコールモノノニルシクロヘキシルエーテルを得た。消費水素量は 2 2 6. 8 m m o l であり用いたモノエチレングリコールモノノニルフェニルエーテルの 3. 0 0 モル倍、残存モノエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル量は 1 0 0 重量 p p m、ノニルシクロヘキサン量は 1 0 0 重量 p p m であった。

【0 0 3 1】実施例 5 ~ 8 および比較例 1

7 0 m l オートクレープにエチレンオキサイド付加モル数 5. 0 のノニルフェノールエチレンオキサイド付加物

2 0 g (4 5. 4 m m o l)、粉末状の 5 重量%ルテニウムアルミナ 2. 0 g を仕込んだ。系内を窒素置換、次いで水素置換した後 1 0 0 °C に昇温した。水素圧力を表 2 (表 2) に示した圧力にそれぞれ調整し、同圧力を保つよう水素を連続的に供給しながら表 2 (表 2) に示した時間、同温度で核水添反応を行った。反応終了後、触媒を 7 0 °C で熱時加圧濾過しエチレンオキサイド付加モル数 5. 0 のノニルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物を得た。表 2 (表 2) に消費水素量、残存ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物量およびノニルシクロヘキサン量を示した。比較例 1 の結果から明らかのように、水素圧力が低すぎると反応が非常に遅く好ましくない。

【0 0 3 2】

【表 2】

表2

	比較例1	実施例5	実施例6
水素圧力(ゲージ圧、MPa)	0.5	5.0	7.0
反応時間(hr)	30	10	8
消費水素量(mmol)	49.0	136.1	136.3
(対ノルフェノールエチレンオキサイド付加物)	(1.08モル倍)	(3.00モル倍)	(3.00モル倍)
残存ノルフェノールエチレンオキサイド付加物(重量%又はppm)	63.90%	150ppm	120ppm
ノルシクロヘキサン(重量ppm)	50	120	150

表2(つづき)

	実施例7	実施例8
水素圧力(ゲージ圧、MPa)	9.0	12.0
反応時間(hr)	6	6
消費水素量(mmol)	136.7	136.7
(対ノルフェノールエチレンオキサイド付加物)	(3.01モル倍)	(3.01モル倍)
残存ノルフェノールエチレンオキサイド付加物(重量%又はppm)	100ppm	100ppm
ノルシクロヘキサン(重量ppm)	150	180

【0033】実施例9および比較例2～4

実施例5において、反応温度および反応時間を表3(表3)に示した温度および時間に変えた以外はすべて実施例5と同様に反応および濾過を行いノルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物を得た。消費水素量、残存ノルフェノールエチレンオキサイド付加物量およびノルシクロヘキサン量を実施例5の結果と合わせて*

*表3(表3)に示した。比較例2、3の結果から明らかに、反応温度が低くすぎると反応が非常に遅く好ましくない。また、比較例4の結果から、反応温度が高すぎると水素化分解が起こりやすくなり好ましくない。

【0034】

【表3】

表3

	実施例5	実施例9
反応温度(℃)	100	120
反応時間(hr)	10	7
消費水素量(mmol)	136.1	136.2
(対ノルフェノールエチレンオキサイド付加物)	(3.00モル倍)	(3.00モル倍)
残存ノルフェノールエチレンオキサイド付加物(重量%又はppm)	150ppm	120ppm
ノルシクロヘキサン(重量%又はppm)	120ppm	180ppm

表3(つづき)

	比較例2	比較例3	比較例4
反応温度(℃)	30	70	180
反応時間(hr)	40	40	5
消費水素量(mmol)	7.6	132.9	138.5
(対ノルフェノールエチレンオキサイド付加物)	(0.17モル倍)	(2.93モル倍)	(3.05モル倍)
残存ノルフェノールエチレンオキサイド付加物(重量%又はppm)	94.50%	2.30%	120ppm
ノルシクロヘキサン(重量%又はppm)	10ppm以下	100ppm	0.8%

【0035】実施例10～11

実施例1において触媒の種類と量、水素圧力、反応温度および反応時間を表4(表4)に示したように変えた以外はすべて実施例1と同様に反応および濾過を行いノルシクロヘキサノールエチレンオキサイド付加物を得た。消費水素量、残存ノルフェノールエチレンオキサイド付加物量およびノルシクロヘキサン量を表4(表4)に示した。

【0036】

【表4】

表4

	実施例10	実施例11
触媒	5%Rh/C	5%Rh/Al ₂ O ₃
水素圧力(ゲージ圧、MPa)	5.0	5.0
反応温度(℃)	70	70
反応時間(hr)	8	10
消費水素量(mmol)	136.2	137.1
(対ノルフェノールエチレンオキサイド付加物)	(3.00モル倍)	(3.02モル倍)
残存ノルフェノールエチレンオキサイド付加物(重量ppm)	130	100
ノルシクロヘキサン(重量ppm)	160	140

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、界面活性剤等およびその原料として有用な、アルキルフェノールアルキレンオキサイド付加物の含有量の低いアルキルシクロヘキサノールアルキレンオキサイド付加物を高い選択率で簡便にしかも効率よく製造することができる。